

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ УРАНА И ЕГО ИЗОТОПНОГО СОСТАВА В ПРОБАХ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА И ВЫБРОСАХ ВЕНТСИСТЕМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРА С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

Б.Г.Джаваев, С.В.Голик

Уральский электрохимический комбинат
624130, Новоуральск Свердловской обл., Дзержинского, 2

Поступила в редакцию 20 декабря 2000 г.

В работе показана возможность, с использованием метода ИСП-МС, проводить определение изотопов урана в атмосферном воздухе и выбросах вентиляционных систем. Измерения проводились после предварительного сбора аэрозолей и пыли на фильтры из ткани Петрянова. Проведено сопоставление полученных данных с результатами радиометрических измерений.

Джаваев Борис Григорьевич - кандидат физико-математических наук, руководитель группы Центральной заводской лаборатории Уральского электрохимического комбината.

Область интересов: контроль качества гексафторида урана, повышение точности масс-спектрометрических измерений изотопного состава урана.

Автор 22 публикаций.

Голик Сергей Васильевич - инженер Центральной заводской лаборатории Уральского электрохимического комбината.

Область интересов: масс-спектрометрия с ИСП, анализ общего содержания и изотопного состава урана в объектах окружающей среды.

Автор 3 публикаций.

1. Введение

На предприятии, занимающемся переработкой изотопов урана (УЭХК), в Центральной заводской лаборатории ведется систематический контроль за суммарной α -активностью аэрозолей и пыли в пробах атмосферного воздуха и выбросах вентиляционных систем подразделений комбината. Для этого проводится отбор проб воздуха на бумажные фильтры в различных точках как на территории комбината, так и на территории города. Измерение суммарной α -активности отобранных проб в настоящее время выполняется радиометрическим методом.

Измеряемая активность обусловлена прежде всего изотопами урана. Однако в радиометрическом методе невозможно определить вклад отдельных изотопов урана и других альфа-актив-

ных нуклидов. Кроме того, особенно если на фильтре накапливается значительное количество пыли, в процессе измерения появляется ошибка, связанная с эффектом самопоглощения измеряемого излучения за счет толщины источника.

Метод масс-спектрометрии дает возможность проводить измерение одновременно всех изотопов, позволяя делать более корректные выводы о выбрасываемой в атмосферу активности. Зная соотношение U_{235}/U_{238} , можно судить о происхождении урана, находящегося в воздухе.

2. Экспериментальная часть

2.1. Оптимизация условий измерений

Анализ проб выполняли на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой (ИСП) "Perkin-Elmer SCIEX ELAN 6000в" (Канада). Выбранные оптимальные условия и режимы работы

ИСП масс-спектрометра приведены в табл. 1.

Таблица 1
Рабочие параметры масс-спектрометра "Elan 6000"

Параметр	Значение
Мощность ИСП-разряда	1300 Вт
Расход газа в распылителе	0,85 л/мин
Скорость подачи раствора	24 об/мин перистальтического насоса
Система ввода пробы	Поперечно-поточный распылитель
Режим работы детектора	Двойной режим
Режим работы ионной линзы	Автоматический
Входные конуса	Никелевые
Режим сканирования	Измерение на пике
Число замеров пика	10
Число параллельных замеров	5
Время промывки пробоотборного тракта после каждой пробы	20 с

2.2. Краткое изложение метода

В атмосферном воздухе уран может входить в состав пыли и аэрозолей как в форме растворимых, так и нерастворимых в воде соединений. Для определения его изотопного состава необходимо осуществить переводение всех его форм в анализируемый раствор. Подходящим способом является сбор пыли и аэрозолей на фильтры Петрянова. Использование таких фильтров позволяет после проведения отбора избавиться от материала фильтра путем его озонения. В состав минерального остатка после озонения входят неорганические вещества, составляющие пыль и аэрозоли, которые переводятся в раствор путем растворения в азотной кислоте. Полученный таким образом раствор используется для измерений на масс-спектрометре с ИСП. Объем раствора для проведения однократного измерения (время интегрирования ~60 с) составляет 10 мл. Переведение остатка на фильтре в достаточно малый объем позволяет дополнительно повысить чувствительность всего анализа.

2.3. Проведение "холостого опыта"

При проведении операций по подготовке проб к измерению большое внимание уделялось радиохимической чистоте. При проведении анализа изотопного состава урана при его содержании в пробе на уровне 0,1 мкг/л исключение возможных загрязнений ураном является сложной задачей. В связи с этим были проведены специ-

альные эксперименты по определению вклада выполняемых химических операций, посуды и используемых реактивов в величину "холостого" опыта.

Для проведения экспериментов были использованы чистые фильтры, применяемые для отбора проб воздуха. Эти фильтры были подвергнуты тем же операциям, что и фильтры с отобранными пробами воздуха. Полученные растворы были проанализированы на масс-спектрометре "ELAN-6000". Для оценки пределов обнаружения изотопов урана был измерен раствор с аттестованным значением концентрации урана-238 ($C_{\infty} = 2 \cdot 10^{-6} \%$). Результаты измерения аналитических сигналов и расчета некоторых статистических величин приведены в табл. 2.

Таблица 2
Интенсивности аналитических пиков при измерении "холостых проб"

Номер определения	Выходной сигнал изотопа урана, имп/с			
	234	235	236	238
1	2	15	6	1584
2	3	12	3	1235
3	5	13	5	1376
4	3	19	1	2340
5	2	20	4	2584
6	3	11	2	2620
7	4	15	5	3190
8	1	16	8	2198
9	3	13	2	2783
10	2	17	4	3049
11	4	12	6	956
12	6	19	2	1842
13	4	10	3	3034
14	2	15	4	2459
15	4	16	3	2417
I_{cp}^i	3,2	14,9	3,87	2244
S^i	1,32	3,04	1,88	698,45
$3 \cdot S^i + I_{cp}^i$	7,16	23,99	9,52	4339,82
I_{∞}^{238}	-	-	-	310000
$C_{no}^i, \%$	$4,77 \cdot 10^{-11}$	$1,60 \cdot 10^{-10}$	$6,35 \cdot 10^{-11}$	$2,89 \cdot 10^{-08}$

Пределы обнаружения для каждого i -го изотопа C_{no}^i рассчитывались по формуле:

$$C_{no}^i = \frac{(3 \cdot S^i + I_{cp}^i) \cdot C_{\infty}^{238}}{I_{\infty}^{238}} \quad (1)$$

где S^i – стандартное отклонение величины аналитического сигнала i -го изотопа, имп/с; I_{cp}^i – величина аналитического сигнала i -го изотопа;

$C_{\text{со}}^{238}$ и $I_{\text{со}}^{238}$ – аттестованное значение величины концентрации и величина аналитического сигнала изотопа урана-238.

В связи с тем, что чувствительность по всем изотопам урана одинакова, при проведении расчета пределов обнаружения для всех изотопов использовался один стандартный образец, аттестованный по содержанию урана-238.

По результатам, приведенным в табл. 2, можно сделать вывод о чистоте используемых реактивов и незначительности вносимых загрязнений в материал пробы во время процедур пробоподготовки с точки зрения изотопов урана. При анализе чистой 1% HNO_3 на линии с массовым числом 238 уровень фона составляет 10–20 имп/с.

2.4. Расчет пределов обнаружения изотопов урана в воздухе

При проведении радиометрического анализа пыли и аэрозолей в воздухе контролируемой величиной является их суммарная α -активность, измеряемая в единицах активности (Бк или Ки). В случае проведения анализа масс-спектрометрическим методом, измеряемая величина выражается в единицах массовой концентрации. Для сопоставления результатов анализа, полученных двумя этими методами, необходимо провести расчет, позволяющий переходить от одних единиц измерения к другим. Для этого использовались величины периодов полураспада измеряемых изотопов.

α -активность отобранных проб обусловлена в основном изотопом урана-234. При радиометрическом анализе сведения об общем содержании урана и доле других его изотопов (U-235, 238, 236) могут быть получены косвенным путем, исходя из среднего изотопного состава урана, находящегося в работе на предприятии. Этот состав может значительно отличаться от предполагаемого среднего и, в этом случае, рассчитанные значения могут оказаться не совсем точными. Масс-спектрометрическим методом анализа проводится непосредственное измерение всех изотопов урана. В случае, если количества вещества недостаточно для измерения малых изотопов (U-234 и U-236), то сведения об их содержании могут быть получены расчетным путем. В конечном итоге эти сведения об изотопном составе урана представляются более достоверными.

2.5. Расчет пределов обнаружения изотопов урана в воздухе в единицах активности

Как уже было сказано ранее, для определения суммарной α -активности отбираются пробы из

воздуха методом прокачивания через фильтры Петрянова. Объем прокачиваемого воздуха определяется, исходя из необходимого количества вещества на фильтре и времени проведения пробоотбора. В среднем прокачивается от 25 до 40 тысяч литров воздуха. Зная эту величину и величину минимально измеряемой концентрации изотопов в анализируемом растворе, можно вычислить и соответствующую минимальную активность в воздухе. Предполагается, что весь уран, находящийся в прокачанном через фильтр воздухе, задерживается фильтром, и в дальнейшем после озоления неорганический остаток переводится в раствор объемом 10 мл. В полученном растворе проводится определение массовой доли каждого изотопа урана на масс-спектрометре с ИСП. Исходные данные и рассчитанные с их помощью величины приведены в табл. 3.

Расчет активности (А, Ки) одного грамма любого радионуклида проводится по формуле:

$$A = \frac{1,13 \cdot 10^{13}}{M \cdot T}, \quad (2)$$

где М – атомная масса, г; Т – период полураспада, с.

При определении суммарной α -активности, по данным радиометрической группы, рассчитанный предел обнаружения равен $1 \cdot 10^{-17}$ Ки/л (для $V = 3,5 \cdot 10^4$ л). Как уже было отмечено выше, эта активность в основном обусловлена изотопом урана-234. По результатам расчета, приведенным в табл. 3, видно, что минимальная активность соответствующая измеряемой масс-спектрометрическим методом концентрации урана-234, на порядок ниже.

2.6. Анализ реальных проб воздуха

Для проведения масс-спектрометрического анализа изотопного состава урана в воздухе были использованы фильтры с отобранными пробами воздуха.

Фильтры были озолены, и остаток переведен в раствор объемом 10 мл. Полученные растворы были проанализированы на масс-спектрометре с ИСП. Для проб, отобранных из вентиляционных систем подразделений комбината, где общее содержание урана достаточно для измерения малых изотопов, были получены значения содержания общего количества урана и урана-234 на фильтре и доли урана-235. Для проб с низким содержанием общего урана расчет массы урана-234 на фильтре проводился, используя измеренное значение общего содержания урана и усредненное значение доли урана-234, равное 0,018%.

Таблица 3

Расчет удельных активностей изотопов урана в воздухе

Исходные и расчетные данные		Изотоп урана		
		234	235	238
Предел обнаружения изотопа в растворе $C_{\text{по}}^i$, %		$4,77 \cdot 10^{-11}$	$1,60 \cdot 10^{-10}$	$2,89 \cdot 10^{-08}$
Объем раствора, мл		10		
Масса изотопа в 10 мл раствора при его концентрации $C_{\text{по}}^i$, г		$4,77 \cdot 10^{-12}$	$1,60 \cdot 10^{-11}$	$2,89 \cdot 10^{-09}$
Период полураспада изотопа урана	лет	$2,48 \cdot 10^5$	$7,13 \cdot 10^8$	$4,49 \cdot 10^9$
	с	$7,82 \cdot 10^{12}$	$2,25 \cdot 10^{16}$	$1,42 \cdot 10^{17}$
Активность 1 г изотопа, Ки		$6,17 \cdot 10^{-3}$	$2,14 \cdot 10^{-6}$	$3,35 \cdot 10^{-7}$
Активность изотопа в 10 мл раствора при его концентрации $C_{\text{по}}^i$, Ки		$2,95 \cdot 10^{-14}$	$3,42 \cdot 10^{-17}$	$9,70 \cdot 10^{-16}$
Объем воздуха, л		$3,5 \cdot 10^4$		
Удельная активность изотопа при его концентрации $C_{\text{по}}^i$, Ки/л		$8,42 \cdot 10^{-19}$	$9,78 \cdot 10^{-22}$	$2,77 \cdot 10^{-20}$

Таким образом, появилась возможность сравнить между собой полученные двумя принципиально разными видами анализа (ИСП-МС и α -спектрометрии) значения массы урана-234 на фильтре.

2.7. Обсуждение результатов

В результате проведенных измерений были получены расчетные и измеренные значения массы урана-234 на фильтрах с пробами воздуха. Расчет проводился, исходя из измеренных значений содержания урана-238 и урана-235. В среднем, во всех пробах доля урана-235 составила около 3 %. Для урана с такой степенью обогащения было принято усредненное значение доли урана-234, равное 0,018 % ат.

Результаты, полученные радиометрическим методом, позволяют рассчитать массу урана-234 по его α -активности. Полученные двумя разными способами значения массы урана-234 в ряде случаев достаточно хорошо согласуются между собой, хотя результаты, полученные масс-спектрометрическим методом, систематически несколько выше. В то же время, есть отдельные пробы, где различие очень существенно. Более высокие результаты ИСП-МС, в некоторых случаях на порядок и более, не могут быть следствием загрязнения состава анализируемого раствора в силу того, что содержание урана достигает нескольких мг/л. Прямое измерение содержания урана-234 в растворе позволяет сделать вывод о правильности производимых расчетов. Можно предположить, что возможно происходит некоторое занижение измеряемой суммарной α -актив-

ности за счет поглощения излучения слоем собранной на фильтре пыли и аэрозолей. Утверждать, что это происходит именно так, видимо, нельзя.

Найденный изотопный состав урана позволяет сделать предположение, что уран, входящий в состав пыли и аэрозолей в воздухе, в большинстве случаев имеет техногенное происхождение.

3. Выводы

- В работе показана принципиальная возможность определения изотопного состава урана в воздухе с использованием масс-спектрометра с ИСП.

- Проведены эксперименты, подтверждающие, что используемые фильтры не подвергаются загрязнению изотопами урана во время подготовки проб к измерению.

- Проанализирована серия проб воздуха, отобранных на фильтры, результаты анализа которых позволяют судить об общем содержании урана в воздухе ($10^{-14} - 10^{-12}$ г/л) и его изотопном составе.

- На фильтрах с отобранными пробами аэрозолей и пыли в вентиляционных системах проведено прямое измерение содержания урана-234. Сделан расчет соответствующей этому содержанию активности урана-234 на фильтре. Проведено сравнение полученных результатов с результатами группы радиометрических измерений.

- Выполнен расчет массы изотопа урана-234 на фильтре для сопоставления с данными, полученными радиометрическим методом. Сопоставление этих результатов показывает их удовлетворительную сходимость.